

14.7.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-270397  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-270397]

出願人 積水化学工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八月

洋

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P00905  
【提出日】 平成15年 7月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 63/00  
【発明者】  
  【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉 1259 積水化学工業株式会社内  
  【氏名】 宇和川 決  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内  
  【氏名】 渡邊 貴志  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内  
  【氏名】 尾山 雄一  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内  
  【氏名】 山本 拓也  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内  
  【氏名】 谷川 満  
【特許出願人】  
  【識別番号】 000002174  
  【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社  
  【代表者】 大久保 尚武  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 005083  
  【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

硬化性樹脂組成物からなる液晶表示素子用シール剤を製造する方法であって、前記硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行う工程を有することを特徴とする液晶表示素子用シール剤の製造方法。

**【請求項2】**

硬化性樹脂組成物は、硬化剤及び／又はフィラーを含有するものであることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用シール剤の製造方法。

**【請求項3】**

フィルターは、目的とする液晶表示素子の基板間距離以上の粒子径を有する粒子の捕集効率が70%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤の製造方法。

**【請求項4】**

フィルターは、流量2L/min、圧力4.6N/cm<sup>2</sup>の空気を流したときの空気流動抵抗値が10mmH<sub>2</sub>O以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】液晶表示素子用シール剤の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合に用いてもセルギャップ不良を起こしにくい液晶表示素子用シール剤を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、2枚の電極付き透明基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲をシール剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製されていた。

この方法では、まず、2枚の電極付き透明基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60～100℃でプリペイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スペーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110～220℃で10～90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オーブン中で110～220℃で10～120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。

## 【0003】

しかし、この作製方法によると、熱歪により位置ズレ、ギャップのバラツキ、シール剤と基板との密着性の低下等が発生する；残留溶剤が熱膨張して気泡が発生しギャップのバラツキやシールバスが発生する；シール硬化時間が長い；プリペイクプロセスが煩雑；溶剤の揮発によりシール剤の使用可能時間が短い；液晶の注入に時間がかかる等の問題があった。とりわけ、近年の大型の液晶表示装置にあっては、液晶の注入に非常に時間がかかることが大きな問題となっていた。

## 【0004】

これに対して、光硬化熱硬化併用型のシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶表示素子の製造方法が検討されている。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、スクリーン印刷により長方形状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、液晶アニール時に加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこの滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。

しかしながら、滴下工法により製造した液晶表示素子では、しばしば2枚の電極付き透明基板間の間隔（セルギャップ）がばらついたりする等のセルギャップ不良が生じることがあり、滴下工法の大きな問題点となっていた。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、上記現状に鑑み、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合に用いてもセルギャップ不良を起こしにくい液晶表示素子用シール剤を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は、硬化性樹脂組成物からなる液晶表示素子用シール剤を製造する方法であって、前記硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行う工程を有する液晶表示素子用シール剤の製造方法である。

以下に本発明を詳述する。

## 【0007】

本発明者らは、銳意検討の結果、滴下工法により製造した液晶表示素子のセルギャップ不良の原因が、液晶表示素子用シール剤に含まれる硬化剤やフィラー等の凝集物にあることを見出し、本発明を完成するに至った。

通常、液晶表示素子用シール剤は、樹脂に対して所定量の重合開始剤、硬化剤、フィラー等を添加した後、遊星式混練機で混練し、更に三本ロール等を用いて混合する方法により製造されている。しかし、樹脂と硬化剤やフィラーとの親和性は必ずしも高くないことから、このような方法により混合しただけでは硬化剤やフィラーが充分には樹脂中に分散せずに、その一部は凝集して凝集体を形成してしまう。このような凝集体が生じたとしても、従来の工法により液晶表示素子用シール剤を製造する場合には、熱プレス工程によりセルギャップが調整されることから、ほとんど影響はなかった。

しかし、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合には、熱プレスによるセルギャップの調整工程がないため、液晶表示素子用シール剤中に粒子径の大きな凝集体が含まれるときには、得られる液晶表示素子のセルギャップにまで影響するものと思われた。

## 【0008】

本発明の液晶表示素子用シール剤の製造方法では、硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行う工程を有することにより、セルギャップに影響する比較的粒子径の大きな凝集体を確実に除去できることから、上記凝集体に起因するセルギャップ不良が生じることがない。

## 【0009】

上記フィルターとしては、少なくとも目的とする液晶表示素子のセルギャップに影響を与える程度の粒子径の凝集体を除去できるものであれば特に限定されない。好ましくは、目的とする液晶表示素子のセルギャップの2倍以上の粒子径を有する凝集体を除けること、より好ましくは、目的とする液晶表示素子のセルギャップ以上の粒子径を有する凝集体を除けることである。ただし、回路等の透明基板上に形成された部品がシール部の一部又は全部にかかる構造の液晶表示素子の場合には、該部品の大きさ分だけシール部の幅が実際のセルギャップよりも狭くなることから、その狭くなったシール部の幅以上の粒子径を有する凝集体を除けることが更に好ましい。

このようなフィルターとしては、例えば、目的とする液晶表示素子の基板間距離（セルギャップ）以上の粒子径を有する粒子の捕集効率が70%以上であるもの；流量2L/mi<sup>n</sup>、圧力4.6N/cm<sup>2</sup>の空気を流したときの空気流動抵抗値が10mmH<sub>2</sub>O以上であるもの等が挙げられる。

## 【0010】

また、上記硬化性樹脂組成物は粘度が高いことから、上記濾過の際には上記硬化性樹脂組成物を加圧することが好ましい。従って、上記フィルターとしては、加圧にも耐え得るものであることが好ましい。このようなフィルターとしては、ステンレス等の金属やセラミック等からなるものが好適である。

なお、上記濾過工程においては、濾過する際の温度は硬化反応を抑えるために低いほど好ましいが、少しでも上記硬化性樹脂組成物の粘度を低下させ濾過効率を向上させるため、硬化が起こらない範囲内で上記硬化性樹脂組成物を加熱することが好ましい。上記濾過の際の上記硬化性樹脂組成物の温度の好ましい下限は25℃、好ましい上限は70℃である。この範囲外であると、濾過効率が悪くなるとともに、濾過時にかかる加熱時間が長くなるため、濾液の粘度が上昇したり、保存時又は使用時におけるシール剤の粘度の上昇度合いが大きくなったりすることがある。より好ましい下限は30℃、より好ましい上限は60℃である。

また、上記硬化性樹脂組成物の構成成分、特に硬化剤について、常温付近における上記硬化性樹脂組成物の粘度をできる限り抑えられるものを選択することが好ましい。

## 【0011】

上記フィルターを用いて濾過を行う工程に先立っては、上記硬化性樹脂組成物を構成する成分を充分に混合しておくことが好ましい。混合が不充分であると、フィルターによって

除かれる成分の量が多くなり、設計通りの性能を有する液晶表示素子用シール剤が得られないことがある。

上記混合の方法としては特に限定されず、例えば、従来から行われている遊星式混練機や三本ロール等を用いる方法が挙げられる。

【0012】

本発明の液晶表示素子用シール剤の製造方法により製造する液晶表示素子用シール剤は、硬化性樹脂組成物からなる。上記硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂のほか、硬化剤及び／又はフィラー等を含有する。また、その他にも必要に応じて重合開始剤、粘度調整剤等の従来公知の添加剤等を含有してもよい。

【0013】

上記硬化性樹脂としては特に限定されないが、光硬化熱硬化併用型の硬化性樹脂が好ましい。このような硬化性樹脂を含有する硬化性樹脂組成物からなる液晶表示素子用シール剤は、光照射によっても加熱によっても硬化する性質を有し、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合に用いる液晶表示素子用シール剤として特に好適である。即ち、滴下工法で液晶表示素子を製造する場合に、予め光硬化で仮留めした後、熱硬化で完全に硬化させることにより、従来の熱硬化性のシール剤と比較してギャップ精度が優れた液晶表示素子を作製することができる。

このような光硬化熱硬化併用型の硬化性樹脂としては特に限定されないが、例えば、1分子内に（メタ）アクリル基とエポキシ基とをそれぞれ少なくとも1つ以上有する樹脂等が好適である。

【0014】

上記硬化剤は、加熱により硬化性樹脂組成物中のエポキシ基やアクリル基等を反応させ、架橋させるためのものであり、硬化後の硬化性樹脂組成物の接着性、耐湿性を向上させる役割を有する。一方、上記樹脂との親和性が不充分であることから、凝集体を形成しやすい。

上記硬化剤としては、融点が100℃以上の潜在性硬化剤が好適に用いられる。とりわけ融点が150℃以上の硬化剤を用いる場合には、常温付近の温度においても硬化性樹脂組成物の増粘を抑えられることから、特に本発明の液晶表示素子用シール剤の製造方法における、フィルターを用いて濾過を行う工程を容易におこなうことができるところが好ましい。

【0015】

上記潜在性硬化剤としては、例えば、1, 3-ビス[ヒドラジノカルボノエチル-5-イソプロピルヒダントイン]、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物；ジシアンジアミド、グアニジン誘導体、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、N-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]尿素、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、N, N'-ビス(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)尿素、N, N'--(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-アジポアミド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、変性脂肪族ポリアミン、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリート)等の酸無水物、各種アミンとエポキシ樹脂との付加生成物等が挙げられる。これらの潜在性硬化剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0016】

上記硬化剤の配合量の好ましい下限は、上記硬化性化合物100重量部に対して5重量部、好ましい上限は60重量部である。この範囲外であると、硬化物の接着性、耐薬品性が低下し、高温高湿動作試験での液晶の特性劣化が早まることがある。より好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は50重量部である。

【0017】

上記フィラーは、硬化後の液晶表示素子用シール剤の強度を向上し、また、線膨張性を抑

えて接着信頼性を向上させる目的で配合するものである。フィラーも上記樹脂との親和性が不充分であることから、凝集体を形成しやすい。

上記フィラーとしては特に限定されず、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、タルク、ガラスピーツ、セリサイト活性白土、ペントナイト、窒化アルミニウム、窒化珪素等の無機フィラー；ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、ゴム微粒子等の有機フィラーが挙げられる。

上記フィラーの形状としては、特に限定されず、球状、針状、板状等の定型物または非定型物が挙げられる。

#### 【0018】

本発明の液晶表示素子用シール剤の製造方法により製造した液晶表示素子用シール剤は、液晶表示装置のセルギャップに影響を与える粒子径の大きな凝集物を含有していないことから、滴下工法で製造した場合であっても、セルギャップ不良が発生しにくく、高い歩留りで液晶表示素子を製造することができる。従来の液晶表示素子用シール剤は、粘度が高く簡単に濾過することは困難であるのが常識であったが、本発明の液晶表示素子用シール剤の製造方法では濾過時に加圧したり、加熱して粘度を下げたりすることによりフィルターによる濾過を可能とした。更に、液晶表示素子用シール剤に含まれる硬化剤を検討することにより、ある程度の加熱下でもフィルターによる濾過を可能にできた。

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

本発明によれば、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合に用いてもセルギャップ不良を起こしにくい液晶表示素子用シール剤を製造する方法を提供できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0021】

##### (実施例 1)

液状のフェノールノボラック型エポキシ樹脂（ダウケミカル社製：D. E. N. 431）1000重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を空気を送り込みながら、90℃で還流攪拌しながら5時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物（ホフマンミネラル社製、シリチンV85）10重量部が充填されたカラムで濾過し、アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂（50%部分アクリル化物）を得た。

#### 【0022】

トリメチロールプロパン134重量部、重合開始剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウリレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート25.5重量部及びグリシドール111重量部を加え、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物（ホフマンミネラル社製、シリチンV85）10重量部が充填されたカラムで濾過し、ウレタン変性部分アクリル化物を得た。

#### 【0023】

得られたアクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂40重量部、ウレタン変性部分アクリル化物20重量部に対して、潜在性熱硬化剤としてヒドロジド系硬化剤（味の素ファインテクノ社製、アミキュアUDH、融点160℃）15重量部、光重合開始剤として2,2-ジエトキシアセトフェノン1重量部、シリカ粒子（平均粒径1.5μm）23

重量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を添加し、三本ロールを用いて充分に混合して混合物を得た。

得られた混合物を、フィルターとしてベキボア $10\mu\text{m}$ （ニチダイ社製）を用い温度40℃、圧力 $4.5\text{N/cm}^2$ の条件で濾過を行い、硬化性樹脂組成物を得た。これを液晶表示素子用シール剤とした。

【0024】

透明電極付きの2枚の透明基板の一方に、得られた液晶表示素子用シール剤を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶（チッソ社製、JC-5004LA）の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、直ぐに他方の透明基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $50\text{mW/cm}^2$ で60秒照射した。その後、液晶アニールを120℃にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。なお、この液晶表示素子のセルギャップの設定は $5\mu\text{m}$ である。

【0025】

（比較例1）

フィルターによる濾過を行わなかった以外は実施例1と同様の方法により硬化性樹脂組成物を作製し、これを液晶表示素子用シール剤とした。また、得られた液晶表示素子用シール剤を用いて、実施例1と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

【0026】

（評価）

実施例1及び比較例1で作製した液晶表示素子用シール剤及び液晶表示素子について、以下の方法により異物検査及びセルギャップの評価を行った。

結果を表1に示した。

【0027】

（1）異物検査

液晶表示素子用シール剤 $2\text{mL}$ を目開き $10\mu\text{m}$ のSUS製篩（φ75-h20）上に正確に秤量し、上部よりアセトンを $1.2\text{mL/m in}$ で滴下して、篩上に残った異物の個数を16倍ルーペを用いて計数した。同様の操作を $n=5$ で行い、その平均値を求めた。

【0028】

（2）セルギャップ評価

16倍ルーペを用いて目視によりセルギャップ不良の有無を調べた。

【0029】

【表1】

	異物の数(個)	セルギャップムラの有無
実施例1	0	なし
比較例1	115.6	あり

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明によれば、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合に用いてもセルギャップ不良を起こしにくい液晶表示素子用シール剤を製造する方法を提供できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 液晶表示素子用シール剤が未硬化の状態で液晶を滴下し透明基板同士を重ねあわせる滴下工法により液晶表示素子を製造する場合に用いてもセルギャップ不良を起こすことが少なく、高い歩留りで液晶表示素子を製造することができる液晶表示素子用シール剤を製造する方法を提供する。

【解決手段】 硬化性樹脂組成物からなる液晶表示素子用シール剤を製造する方法であって、前記硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行う工程を有する液晶表示素子用シール剤の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-270397

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社